

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

C 0 4 B 26/14
B 3 2 B 13/12
C 0 4 B 28/02
C 0 8 G 59/14
E 0 1 C 5/22

F I

C 0 4 B 26/14
B 3 2 B 13/12
C 0 4 B 28/02
C 0 8 G 59/14
E 0 1 C 5/22

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-69640

(22) 出願日

平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(71) 出願人 592189376

オサダ技研株式会社

大阪府大阪市中央区谷町9丁目2番30号 金岡第二ビル6F

(72) 発明者 釜石 忠美

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 長田 秀晴

大阪府大阪市中央区谷町9丁目2番30号金岡第二ビル6階

(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

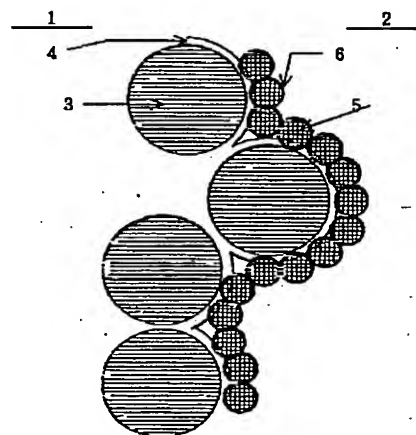
(54) 【発明の名称】 ブロック成型体およびその製造方法

(57) 【要約】

【効果】 本発明の構成を採用することにより、得られたブロック成型体は、樹脂モルタル層と本体層とが緊密に接着し、景観性に優れた表層も含めて機械的に強固なものとなる。

【解決手段】 骨材と結合材とから成る合材Aと骨材と耐水性樹脂結合材とから成る合材Bの接合面に於て、合材A、Bとが密接に入り組んでいることおよび/または、合材A、Bの骨材の少なくとも一方が他方の結合材層に貫入していることを特徴とするブロック成型体。

図1 固化材(未固化)表面Aへの未硬化合材Bの接着



1 セメント系固化材A
2 樹脂系合材B
3 A骨材
4 結合材(未固化)

5 B骨材
6 ポリサルファイド変性エポキシ樹脂(未硬化)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 骨材と結合材とから成る合材Aと骨材と耐水性樹脂結合材とから成る合材Bの接合面に於て、合材A、Bとが密接に入り組んでいることおよび／または、合材A、Bの骨材の少なくとも一方が他方の結合材層に貫入していることを特徴とするブロック成型体。

【請求項2】 該接合面の接着力が、合材A、B両母材層内の接着力より高いことおよび／または6Kg/cm²以上の接着力を有することを特徴とする請求項1のブロック成型体。

【請求項3】 耐水性樹脂がポリサルファイド変性エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1のブロック成型体。

【請求項4】 合材A、Bとが合体して成る成型体のB成型体部分または合材Aと合材Bから成る全成型体の透水係数が10⁻²cm/sec以上の透水性景観舗装材であることを特徴とする請求項1記載のブロック成型体。

【請求項5】 合材Aを構成する結合材がセメント系固化材あるいはエマルジョン系の樹脂を含むセメント系固化材であることを特徴とする請求項1記載のブロック成型体。

【請求項6】 ポリサルファイド変性エポキシ樹脂結合材が、主としてエチルホルマールジサルファイドの繰返し単位構造をもつエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1記載のブロック成型体。

【請求項7】 合材Aを構成する結合材が水性固化材あるいはエマルジョン系の樹脂を含むセメント系固化材であることを特徴とする請求項1記載のブロック成型体。

【請求項8】 未硬化状態の該合材Aに対し、未硬化状態の該合材Bとを合体させて成型・硬化することを特徴とする請求項1記載のブロック成型体の製造方法。

【請求項9】 容器あるいは型枠の中に(1)含水状態で未硬化状態の合材Aを入れて成形しておき、(2)その上に未硬化状態の合材Bを、A表面に配置して合体・成形させたのち、(3)硬化させることを特徴とする請求項8のブロック成型体の製造方法。

【請求項10】 容器あるいは型枠の中に(1)未硬化状態の合材Bを入れて成形しておき、(2)その上に含水状態で未硬化状態の合材Aを、合材B表面に配置して合体・成形させたのち、(3)硬化させることを特徴とする請求項8のブロック成型体の製造方法。

【請求項11】 成型用型枠を用いて合材Aおよび合材Bを合体・加圧成型するにさいし、成型用型枠の成型面および／または合材表面に、水または水性液体、動、植、鉱物油および／あるいは合成油を付着させたのち加圧成型することを特徴とする請求項9記載のブロック成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は新規なブロック成型体

およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、遊歩道、広場、公園などの床面あるいは路面に景観性よく舗装するための材料、さらには透水性、防音性などの性能の付与されたインターロッキングブロック、歩道板、側溝板などの舗装用材料、テラゾウ、天然石、天然石洗い出し板などの床材、天然石使用の壁材や高速道路の防音壁、土木構築物法面のPC板、PCコンクリート壁材など空間に対する面の外観、景観が問題となるものが対象となる。

【0002】

【従来の技術】 従来から道路の舗装材として、安価な材料で容易に製造でき、施工も簡単で、ある程度の景観性も有するインターロッキングのようなブロック状の舗装材が広く用いられ、また、屋内外の床にはテラゾウ、天然石、天然石洗い出し板などが使用され、壁面には装飾的な各種類似壁材が使われている。

【0003】 また、コンクリートや焼成物などのブロック状物の上に樹脂などのバインダーと骨材とから成る合材を合体・付着させたブロック状の各種成形体があり、主に道路舗装に用いられている。その中には歩行性や景観性のほかに、ブロック状成形物の表層または表層／下層が特種な機能を有するものがあり、たとえば、雨水を地下に直接もどす機能をもった透水性のものや、放熱・防音・吸音性のものなどがある。

【0004】 高速道路の防音壁、土木構築物法面のPC板、PCコンクリート壁材などはコンクリートを主体としたものであるが、景観性の観点からは満足出来るものではない。

【0005】 ブロック状の舗装材であるインターロッキングブロックの場合には、その製造も施工も安価かつ容易であるが、景観的には地味であり、品位もいまひとつで、長期に使用すると飽きられやすい。また、天然石洗い出し板やテラゾウなどの場合にもその表面形状が限定されている。

【0006】 安価なブロック状の硬化素材の上に景観性に優れかつ各種機能を有する表層を形成することは既に行われている。このように各種機能を有する表層／下層構造のブロック状成形物はその製造過程において、まず下層を十分硬化させたのちその上に表層を形成する方法が取られている。たとえば、透水性ブロックの場合には、硬化した固体の透水性コンクリートブロックの上に天然石、セラミックなどの粒子と樹脂バインダーとを混合した合材を乗せて成型・硬化される。

【0007】 硬化した下層ブロック状物に対して表層を新たに形成する方法は、次のような問題を含んでいる。

【0008】 (1) 下層の硬化操作ののちに再度上層の成型操作が必要となる。成形のハンドリングに同じような操作の繰返しが行われ、製造の能率が悪い。

【0009】 (2) 一旦硬化した下層表面に上層の合材を乗せても下層が剛体であるため、上下層の境界面 での

変移による入り組みはなく、接着力は弱くなる。接着力強化のためにはプライマーを塗布したり、バインダー樹脂量を増やしたりする必要がある。

【0010】このような方法ではコスト的、性能的に問題がある。

【0011】防音壁、法面のPC板、PCコンクリート壁材などはコンクリートを主体としたもので景観性の付与が望まれているにもかかわらず実現はかなり難しい。

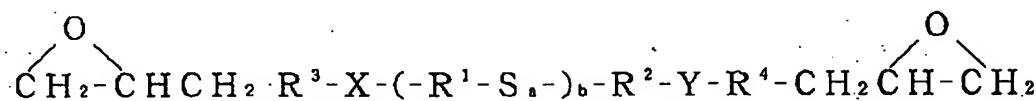
【0012】表層と下層が両者未硬化の状態で合体されるような同時成形・硬化の方法は上述の各種用途に適用出来ればコスト的に最も望ましく、すでにこの製造法は特開平5-294755号公報に提案されているが、この製造法に使用して十分な性能の成形体を与える樹脂は今だ提案されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】インターロッキングブロックなどの例のようなブロック成型物の基礎となる下層部の材料は主としてセメントモルタルやコンクリートが用いられる。それらは未硬化状態では水性スラリー状あるいは湿潤した粉粒状であるが、未硬化の樹脂たとえばエポキシ樹脂やウレタン樹脂のようなバインダーまたは合材を合体させた場合には、アルカリを含む水分が樹脂に対し悪い影響を及ぼすため、上下層を未硬化状態で接合する同時成形は不可能であった。

【0014】水性のセメント系固化材がバインダーに悪影響を及ぼす理由は、セメントスラリーの水とアルカリがバインダー樹脂の硬化を阻害し、硬化物が変質して外観および機械的な性能が低下するためである。未硬化状態の上下層を接合する同時成形が優れた樹脂の使用によって可能になればブロック状成型物の製造工程は簡略化による大幅なコストダウンが図れ、同時に上下層境界面および化粧層粒子間の接着力が高められる。

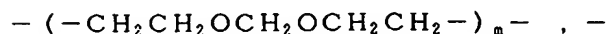
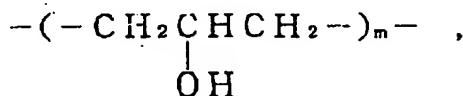
【化1】



(1)

式中、 R^1 および R^2 はアルキレン基などの有機基である。このような R^1 および R^2 としては、次のような一般式で示されるものが例示できる。

【化2】



【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解決するために、基本的には、以下の通りの構成を有するものである。すなわち、「骨材と結合材とから成る合材Aと骨材と耐水性樹脂結合材とから成る合材Bの接合面に於て、合材A、Bとが密接に入り組んでいることおよび/または、合材A、Bの骨材の少なくとも一方が他方の結合材層に貫入していることを特徴とするブロック成型体」または、「未硬化状態の該合材Aに対し、未硬化状態の該合材Bとを合体させて成型・硬化することを特徴とする請求項1記載のブロック成型体の製造方法。」である。

【0016】未硬化状態の上下層を接合する同時成形により高性能の成形ブロックを得るためには樹脂バインダーとしてポリサルファイド変性エポキシ樹脂を使用することが有効であることを見出した。

【0017】

【発明の実施の形態】

合材Bの耐水性樹脂結合材

合材Bの耐水性樹脂結合材としては、特に限定されるものではないが、硬化した状態において、常温(10~30℃)の水中に1週間保持した後、完全乾燥後の樹脂の強度が実質的に低下しない程度の耐水性を有することが好ましい。また、製造工程を考慮すると、硬化反応時にも耐水性を有することが好ましく、質純綿との接触状態にても十分硬化する樹脂がよい。

【0018】かかる耐水性樹脂結合材としては特に限定されるものではないが、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂が好ましい。この樹脂は次の一般式(1)により示される。

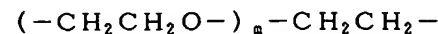
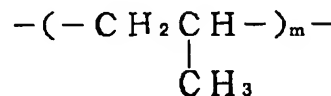
【0019】

【化1】

【0020】 $-(\text{CH}_2 -)_n -$

$(\text{CH}_2 \text{OCH}_2 -)_n -$

【化2】

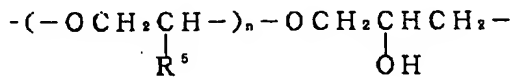


上に示した R^1 および R^2 の一般式において、 m は1以上の整数を示している。なお、 R^1 および R^2 は同じ有機基であってもよいし、異なる有機基であってもよい。上述の一般式(1)において、 R^3 および R^4 は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシプレポリマーの残基であり、たとえば以下のような残基が挙げられる。

【0021】

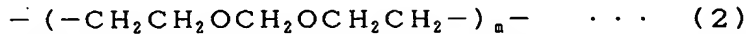
【化3】

【化3】



(n は1以上、好ましくは1~15の整数を、 R^5 は、 H 又は CH_3 をそれぞれ表す。)

一般式(1)において、 X および Y は次の置換基から選ばれる。



本発明で用いられるポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、通常のエポキシ樹脂に比べて接着性や耐薬品性が優れている。また、特異なポリサルファイド骨格構造を有しているため柔軟性や耐衝撃性が良好であり、湿潤面に対しても強い接着力を発揮する。これらの優れている理由は必ずしも明らかではないが、含有される(ポリ)サルファイド結合の硫黄はエーテル酸素とは異なり、疎水的である一方で d 軌道を有しているため二重結合性と共鳴構造を有し、無機物や金属に配位しやすいので樹脂にこのような性質を与えるものと考えられる。

【0026】硬化剤は主として(ポリ)アミン類、アミドアミン類、酸無水物などが使用される。前記アミン類やアミドアミン類としては、トリエチレンテトラミンのような脂肪族ポリアミン、ダイマー酸とポリエチレンポリアミンとの縮合物のようなポリアミド、 m -キシレンジアミンのような芳香族ポリアミンなどを挙げることができる。また、ポリアミンと、フェニルグリシジルエーテルやエチレンオキシサイドとの付加物のような変性ポリアミンを用いることもできる。この変性ポリアミンは、揮発性や毒性が少ないので好ましい。

【0027】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂には必要に応じて各種希釈剤、可塑剤、溶剤、溶解性樹脂類などが添加され、各種顔料や染料、無機あるいは有機の増量材、耐候・耐酸化安定剤などが添加されてもよい。上記溶剤としては、例えばメチルエチルケトンのようなケトン系、酢酸エチルのようなエステル系、1,2-ジクロロエタンのような塩素化炭化水素系、トルエンのような芳香族系、ジエチルエーテルのようなエーテル系などのものを挙げることができる。

【0028】上記硬化剤の使用量は、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂のエポキシ当量(エポキシ基1モル当



なお、 X および Y は同じ置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。さらに、 a は繰返し単位ごとに0~5の整数、 b は1~50の整数である。ただし、 a が繰返し単位すべてについて0の場合、 X 、 Y の少なくとも一方は-S-基である。 a の平均値は0.5~2.5が好ましい。

【0023】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は反応可能な官能基を有する硫黄含有ポリマーまたは、硫黄含有オリゴマーと分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシプレポリマーとの付加反応により合成される。

【0024】本発明のポリサルファイド変性エポキシ樹脂のうち特に好ましいのは、一般式(1)において R^1 が次の一般式(2)で示されるジエチルホルマール構造のものである。

【0025】

たりのポリサルファイド変性エポキシ樹脂の重量)と末端にアミノ基を有する化合物の活性水素当量(活性水素1モル当たりの化合物の重量)とに応じて変化するが、エポキシ基1モル当たりの活性水素の化学当量(1モル)の0.7~1.4倍とするのが好ましい。

【0029】本発明における合材Bの耐水性樹脂結合材としては、特に限定されるものではないが"アメニフレックスT"(東レ株式会社製)が特に好ましい。

【0030】合材Aの結合材

合材Aの結合材としては、特に限定されるものではないが、強度、耐候性、経済性を勘案して、セメント系固化材が好ましい。ここで言うセメントとは、広義には、水で練ったとき硬化性を示す無機物質、あるいはこのような物質が硬化した材料、または化学組成や構造等がかかる硬化した材料と区別できない材料の少なくともいずれかを指すものである。化学組成としては、珪酸カルシウム等のカルシウム塩を主体とする(ただし、アルミナセメントやマグネシアセメント等は例外)。硬化する機構は乾燥によるものや水和結合によるものが挙げられる。前者に属するものには乾燥で新しい結晶が生成する石灰やコロイド的作用により硬化する粘土が挙げられる。しかし、硬化強度などを考慮すると、後者のものが好ましく、具体的には石膏、マグネシアセメント、各種水硬性セメント等が例示できる。ポルトランドセメントなどの典型的なセメント類が挙げられる。また、強度など本発明の硬化に差し障りのない限り、その他の添加物を加えることもでき、例えば粘土やケイ石粒子、酸化鉄粒子等、場合によってはエマルジョン系の樹脂などを含有させることができる。

【0031】骨材

景観性を与える化粧層となる合材Bの骨材は構造材にな

るとともに場合により透水性、防音、触感性などの機能を付与する。合材A、Bの骨材としては鉄、アルミニウム、ステンレス合金などの金属、砂利、ガラス、焼物、コンクリート碎石などの無機材料、各種樹脂粒状物、各種樹脂/無機物粒子複合物などを使用することができる。補強材として各種有機、無機繊維状物を同時に添加してもよい。合材Aの骨材としては、粒径が0.1~5mm、含有量0~80重量%（水を含有した成形に使用される状態）が好ましい。0.1mm未満では補強効果が小さく、50mmを越えると製品の成形が困難になる。また、80重量%を越えると強度低下を起こしやすい。粒径は、0.5~40mmがより好ましく、1~30mmがさらに好ましい。また、含有量は、10~80重量%がより好ましく、30~70重量%がさらに好ましい。

【0032】一方、合材Bの骨材としては、粒径が0.1~40mm、含有量0~98重量%が好ましい。0.1mm未満では景観性が不十分となり、40mmを越えると製造での取り扱いが困難となる。一方、97重量%を越えると強度低下しやすい。粒径は、0.5~30mmがより好ましく、1~30mmがさらに好ましい。また、含有量は、10~97重量%がより好ましく、20~96重量%がさらに好ましい。また、透水材の場合は、合材Bの骨材としては、粒径は、1~35mmがより好ましく、2~30mmがさらに好ましい。また、含有量は、80~98重量%がより好ましく、85~97重量%がさらに好ましい。

【0033】ブロック成形物の製造法

ブロック状成形物の例としてインターロッキングブロックをとり製造法を説明する。

【0034】インターロッキングブロックとはセメント系の固化製品で、代表的な形としては厚み6~10cm、面積100~510cm²、端部がずれないように構造の略正方形または長方形をしている。舗装は均した砂の上に敷設し簡単に舗装することができるので歩道や駐車場に広く用いられる。

【0035】インターロッキングブロックの一般的な製造方法は、まず型枠の中にセメント系固化材をほぼ3分の2程度注入し振動を与えながら圧縮・加圧・充填する。次いで残り約3分の1の着色したセメント系固化材を同様に充填・圧縮した後、型から取り出し養生・固化する。セメント系固化材はセメント、砂利、水を混練して調合されたもので含まれる水性液体は強いアルカリ性を呈している。

【0036】本発明の場合、上層となる約3分の1ないし10分の1の部分は未硬化で流動性あるいは易変形性のあるポリサルファイド変性エポキシ樹脂またはその樹脂モルタルを使用する。従来技術では未硬化の樹脂を使用した場合、未硬化のセメント系固化材と接触するため樹脂の硬化が正常に起こらず、強度および外観の優れた

ものは得られなかった。

【0037】本発明の製造方法についてさらに詳しく説明する。

【0038】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂またはその樹脂モルタル（合材Bとする）の調製は、まず主剤と硬化剤とを一定比率で均一に混合する。この樹脂にさらに骨材を加えてよく混合すると樹脂モルタル（合材B）が調製される。樹脂と骨材とははじめ混合せず別々に使用することもできる。

【0039】はじめに、容器あるいは型枠の中に未硬化の骨材と含水結合材とから成る合材（合材Aとする）、具体的にはたとえば、セメント系固化材を注入し振動を与えながら圧縮充填する。（セメント系の固化材は主にセメント、骨材、水などから成るものを用いるが、その他に結合材として樹脂エマルジョンを用いてもよい。）ここで、未硬化状態とはつぎに定義するとおりである。すなわち、合材を、調査直後あるいは一定時間放置したのちに所定の形状（例えばブロック状）に成形し硬化させた場合、硬化体の強度が実質的に初期と変わらないような放置時間においては、合材が未硬化状態にあると定義する。合材が流動性または変形性のある場合には、一定時間放置したのちも成型できる程度の流動性または変形性を有することである。材料によって異なるが、合材の未硬化状態時間は、合材の速硬性ないし遅硬性に応じて数秒から数時間に及ぶ。例えば、JIS R 5210によれば、ポルトランドセメントでは凝結始発時間は1時間以後、凝結終結時間は10時間以内である。合材Aの結合材の未硬化状態としては、凝結終結時間の0.01~30%が好ましく、0.05~20%がより好ましく、0.1~10%がさらに好ましい。合材Aおよび合材Bの成形は一方の成形後、間を置かず他方の材料を合体成形することが多い。時間にして、例えば2.0秒~1.0分であるが生産性の観点からは3分以内とすべきである。

【0040】次いで、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂モルタルまたはその樹脂（合材B）を充填・圧縮（合体）する。圧縮の際の圧力は0.02~500kg/cm²が好ましい。圧力が、0.02kg/cm²未満では成形品の密度が低くなり、また、500kg/cm²を越えると成形品の形態が安定しないからである。圧縮の際の圧力は0.1~200kg/cm²がより好ましく、0.5~100kg/cm²がさらに好ましい。合材B供給の仕方は次の二通りが可能である。

【0041】（1）合材Bをホッパーあるいは供給口からほぼ均等な厚みに供給し、振動および/または圧縮器具を用いて充填する。

【0042】（2）合材Bの骨材あるいは樹脂モルタルを供給したのち、合材Bの結合材となるポリサルファイド変性エポキシ樹脂を表面に均等に供給する。圧縮充填の操作は各材料供給毎に適宜行う。

【0043】樹脂の均等な供給は、はけやスプレイノズルなどが使用される。その際、表層となる樹脂モルタルのはじめの樹脂の割合は4%以下（骨材に対する値）が良い。

【0044】圧縮充填の際には樹脂や樹脂モルタルに圧縮具の成型表面などが直接触れ、樹脂部分が付着・粘着するなどの問題が発生することがある。付着・粘着を阻止するためには、付着粘着防止剤を表層樹脂、樹脂モルタル面または圧縮具表面などに付着させておくといよい。付着方法は噴霧が好ましい。かかる付着・粘着防止剤としては特に限定されるものではないが、水または水性液体（例 メタノール10%液など）、機械油（石油系）または動植物油、あるいはシリコン油など合成油等が挙げられる。

【0045】この方法は圧縮具以外の貯蔵、運搬、型枠など接触する装置表面にも適用することができる。また、各装置の接触する表面には、動物、植物および鉱物油、シリコン、弗素系などの撥油性化合物（合成油）被膜をコーティングして樹脂の付着・粘着を阻止することもできる。

【0046】圧縮充填、加圧成型ののち脱型し、固化または硬化するまで養生を行う。養生は室温、加温、蒸気養生などが必要に応じて適宜用いられる。

【0047】また、別の製造方法として合材Aと合材Bの供給を逆にする方法も可能である。すなわち、容器あるいは型枠の中に、(1)未硬化状態の合材Bを入れて成形しておき、(2)その上に未硬化状態の合材Aを、合材B表面に配置して合体・成形したのち、(3)硬化させることから成る。

【0048】ブロック成型体の用途としては、インターロッキングブロック、歩道板、側溝板など舗装材料、天然石、天然石洗い出し板などの床材、天然石使用の壁材や高速道路の防音壁、土木構造物法面のPC板、PCコンクリート壁材など外観、景観を重視するものに使用される。

【0049】景観性や歩行性のほかに、合材（合材Aおよび／または合材B）の組成を変えてポーラスな構造としたブロック成型体は透水性材料となる。透水性ブロック成型体は、合材Aと合材Bとが合体して成る成型体のB成型体部分または合材Aと合材Bから成る全成型体の透水係数が 10^{-2} cm/sec以上材料でなければならない。好ましくは透水係数が 10^{-1} cm/sec以上である。

【0050】合材Aと合材Bの接合面

本発明においては、骨材と結合材とから成る合材Aと骨材と耐水性樹脂結合材とから成る合材Bの接合面に於て、合材A、Bとが密接に入り組んでいることが必要である。あるいは、合材A、Bの骨材の少なくとも一方が他方の結合材層に貫入している構造を有することが必要である。また、好ましくは該接合面の接着力が、合材A、B両母材層内の接着力より高いことおよび／または

6Kg/cm²以上の接着力を有する。

【0051】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と骨材とから成る樹脂モルタル（合材B）およびセメント系固化材の両者は未硬化では、柔軟性があるため力により変形しやすい。振動や加圧圧縮により界面の両合材は、構造的に両者最も安定するように変形し、入り混じったりして密着した接着構造を取るようになる。一方、従来の方法では一旦完全に硬化した表面平坦なセメント系固化物に対して、柔軟な樹脂の合材がその上に乗せられ、変形するのみであるので界面での両合材の入り混じりはない。この場合、硬化した表面平坦なセメント系固化物は全く変形しないので、当然のことながら、界面に緊密な接着構造は形成されない。

【0052】また、合材Aと合材Bを合する際には、圧縮以外に例えば遠心（例えば、2G以上、あるいは20G以上）等を用いる必要はない。以下、かかる未硬化状態で合材A、Bを合体させる製造方法に基づいて本発明にかかる接合面の構造について説明するが、できあがった接合面の構造が同じならば、製法の如何に問わず本発明の技術範囲に属するものであり、何等この製造方法に限定されるものではない。図面のモデル図によって、以下、詳細に説明する。図1および図2は骨材の形をモデル的に球形とした場合、両材料の接着界面における構造を示している。図1では未硬化の固化材Aと未硬化の合材Bとを合体させた場合のA、B界面を示しており、A、B両材料は製造工程で受ける加圧や振動などの力により入り組み、密着・安定化している。

【0053】図3は図1の部分を拡大して示したもので、合材Bが柔らかいAの結合材の中に侵入し、より広い面積で接着する様を示している。B骨材の侵入により合材Aのセメント系固化材（未硬化）は両骨材の接着界面周辺に押し出され、さらに接着面積が増す。

【0054】一方、図2ではすでに固化したブロック（セメント系固化材A）に対して、樹脂系合材Bを成形した場合のA、B界面を示しており、A界面が固化して変形しないため未硬化の合材Bとの入り組みはない。

【0055】図4（図2の部分拡大図）に示すように固化したAの結合材に対してはB合材の侵入もなく、接着面は点的な狭いものとなる。

【0056】図3および4に於いて、樹脂系合材Bの骨材と最も近くに隣接するセメント系固化材Aの骨材との距離 t_1 および t_2 とは一般に次のような関係にある。

【0057】 $t_1 < t_2$ 図3に於いては未硬化のセメント系固化材（合材A）の結合材中に合材Bの骨材が埋め込まれた形になるのに対し、図4に於いては合材Aの結合材は固化しているので合材Bの骨材は合材Aの結合材中に侵入することができないことを示している。

【0058】さらに、図5および図6にはセメント系固化材および表層樹脂モルタルの接着界面における異なっ

た構造を示した。図5および図6は、図1および図2に於けるセメント系固化材の結合材表面が厚い場合（結合材量が多い場合に対応）であり、これの未固化の場合が図5であり、あらかじめ固化してあるものが図6である。

【0059】これら、図1（図3）と図2（図4）および図5と図6の実ブロック成型体面での差異は切断したブロックの断面の顕微鏡観察により明らかになる。

【0060】実際の骨材は球状であるものは少なく、角張った異形構造のものおよび各種粒度分布のものが多く、接着界面の構造は本質的に図1～6と類似のものと考えることができる。

【0061】接合面の入り込んでいる状態の評価パラメータとしては特に限定されるものではないが、例えば、凹凸度や平均粗さで示すことができる。凹凸度としては、境界上の任意の2点における境界長さとその2点間の直線距離との比により定義することができる。界面近傍をFE-SEMにより得られる顕微鏡写真（300倍）上で任意の2点間における直線距離（A）と、その2点間の境界の長さ（B）とを測定し、 B/A を求めたときの凹凸度が1.05以上であるのが好ましい。1.05未満では強度が少なくなるからである。凹凸度は1.1～1.0より好ましく、1.2～5がさらに好ましい。

【0062】また、これ以外に、中心線平均粗さを用いることもできる。本発明において、中心線平均粗さとしては、算術平均粗さを用いることができ、その場合、境界上の任意の2点間に直線を引き、前記直線と境界線との距離の絶対値を平均した値を用いることができる。例えば、1cmの直線を取って、中心線平均粗さが0.1mm～1cmであることが好ましい。0.1mm未満では強度が不十分であるし、1cmを越えると合材B表面の平坦性などが不十分なものとなる。中心線平均粗さは0.5mm～8mmであることがより好ましく、1mm～6mmであることがさらに好ましい。

【0063】また、これらのパラメータは接合面を曲面として計測することが最も厳密であるが、接合面できれいに分割することは手間がかかる場合が多いので、簡便には、成型体を切断したときに観察される接合面の境界の曲線、さらに簡便にはブロックを成形したときの側面に観察される接合面の境界の曲線でも計測することができる。

【0064】ブロック成型体例えばインターロッキングなどの製造において、まず型枠の中に投入されるセメント系固化材は圧縮充填によりほぼ平面状になるが、表面細部においては凹凸がある。また、本発明においては、はじめ充填される合材Aが場合により平面状にならないあるいは粗い凹凸状の場合もあるが、表層となる樹脂あるいは樹脂モルタル層の供給と圧縮充填により全体のブロックは望む形に成形されるので問題はない。（材料の

供給が逆の場合も同様）むしろ、セメント系固化材／樹脂モルタル界面においては入り組みあるいは混合層が形成され、接着力が増大する。

【0065】混合層は混合操作を加えて界面に積極的に作り出してもよい。この場合にはブロック成型体の界面近傍にセメント系固化材から樹脂モルタル層への組成の連続的な混合層が生成したり、アンカーのような構造ができるので強度的に好ましい。

【0066】ブロック成型体は、合材Aと、所定の大きさの骨材および所定の樹脂含有率を有する合材Bとが合体して成る硬化成型体の合体界面の接着力がA、B両母材層内の接着力より高いことおよび／または $6\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上の接着力を有することを特徴としている。

【0067】接着力の測定は樹脂の含有率と骨材の大きさ、分布を定めて行う。合材Bの樹脂含有率 $x(\%)$ とし、骨材の大きさと分布は、目開き $y(\text{mm})$ を通過し、最小の粒子が $0.2y(\text{mm})$ 以上で分布するものを用いなければならない。

【0068】 $x(\%)$ と $y(\text{mm})$ の関係は次の式によって決定される。

【0069】

$$y = 30/x - 2 \quad (\text{ただし、} 1.5 \leq x \leq 6)$$

【0070】

【実施例】

実施例1

以下の通り、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂接着剤と骨材とを用いて調製した化粧層（合材B）を表層に持つブロック成型体を作成した。

【0071】表面化粧層の形成は、セメント系固化材（基体）が成型直後すなわち未固化の状態に合材（樹脂＋骨材混合物）に合体成型したものと、成型法の比較例としてセメント系固化材が固化した状態の基体に合体成型したものとを調製した。

*接着剤およびブロック成型体の調整方法

・接着剤

ポリサルファイド変性エポキシ樹脂接着剤は市販“アメニフレックスT”（東レ（株）製）を使用した。

【0072】この接着剤は2液混合タイプであり、主剤と硬化剤から成り、それぞれの粘度は23および6ポイズ、主剤／硬化剤の混合比は3／1、主剤はポリサルファイド変性エポキシ樹脂系材料（東レチオコール株式会社製“フレップ60”）であり、硬化剤は変性脂肪族ポリアミンを主体に少量の添加剤から成る。混合樹脂は室温硬化性を有する。

【0073】・化粧層用骨材

天然石（大磯）、寸法1分（3mm）。

【0074】・樹脂系合材

主剤と硬化剤を重量比3：1で混合し接着剤を調製したのち、骨材と接着剤の混合比（重量）＝100：5で混合し、合材を得る。

【0075】・セメント系固化材

セメント（小野田セメント株式会社製ポルトランドセメント）、碎石（鳴戸、寸法4～5mm）および水を重量比1：4：0.5で混合したものを使用。

【0076】・ブロック成型体の調製

成型体の調製にはビブロマットタイプの機械を使用した。鉄製の型枠（100mm幅×200mm長さ×60mm高さ）に、はじめセメント系固化材を適量注入したのち、振動・圧縮（圧力10kg/cm²、10秒）し、成型体基体（厚み5cm）としたのち、次にその上にセメント系固化材が未硬化状態時に樹脂系合材を注入し、こてを用いて敷き均したのち、樹脂系合材表面上に水100g/m²を噴霧し、さらに振動・圧縮・加圧（圧力10kg/cm²、10秒）して合体させ、ただちに脱型して化粧ブロック成型体（厚み6cm）を得た。

【0077】比較例1

セメント系固化材のブロック成型体部分（厚み5cm）を脱型し養生・固化させたものを調製したのち、この上面に実施例1と同様に調製した樹脂合材をこてを用いて厚さ1cmで成型し、化粧ブロック成型体（厚み6cm）を得た。基体の上に未硬化化粧層合材を成型する工程において、加圧具が表面から離脱する時に合材が部分的に離脱し表面に付着したり、さらに落下して化粧表面に付着したりして表面を荒らす事がわかった。養生は30日間行った。

【0078】比較例2

合材Bに用いる樹脂としてポリサルファイド変性エポキシ樹脂を含まないビスフェノールA型エポキシ樹脂接着剤を用いた化粧層のブロック成型体を調製した。

【0079】得られた各化粧ブロックについて観測された結果を表1に示した。

【0080】実施例2

実施例1と同様にポリサルファイド変性エポキシ樹脂接着剤として“アメニフレックスT”を用い、骨材はセラミックボール（球状0.5～3mmφ、柴田陶器株式会社製）、ゴムチップ（1～4mmポリウレタン樹脂破砕片）および天然石（“大磯”、寸法1分）を用いて化粧ブロック成型体を調製した。

【0081】調製のさいに、加圧具加圧面への合材の部分的な付着防止の方法を検討した。成型装置は実施例1と同様のものを使用した。成型型枠へのセメント系固化材の注入、振動・圧縮までは実施例1と同様であるが、化粧層合材の注入後の振動・圧縮と加圧具による加圧にさいしては、事前に水の塗布を加圧具表面に対して行った。

【0082】いずれの骨材の場合についても加圧具離脱時における表面への骨材付着はほとんど見られなかった。化粧層表面は、骨材の離脱と落下による再付着もなく、樹脂の硬化も正常な、外観の優れた成型物が得られた。

【0083】セラミックボール（0.5～3.2mm）および天然石骨材（一分）の場合（それぞれ骨材100部に対し、本発明の樹脂（6および5部）、養生・固化後のブロック成型体界面間接着強度がいずれも15Kg/cm²以上の値（基体破壊）を示した。

【0084】実施例3

セメント固化材（セメント：碎石：砂：水比＝1：2：2：0.6の混合物）の組成を変えた化粧ブロック成型体を調製し、接着界面の観察を行った。水量を増し、粗骨材は相対的に少ないので、このブロック成型体基体部分は非透水性である。

【0085】セメント固化材を型枠（10cm×10cm×6cm）に注入し、圧縮して形を整えたのち、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂（“アメニフレックスT”）および天然石（二分川砂利4～5mm）の5：100から成る合材を化粧層として化粧ブロック成型体を調製した。セメント固化材を調製したのち成型し、さらに樹脂モルタル合材を化粧層として合体成形し終わるまでの時間は約30分であった。

【0086】この化粧ブロック成型体を室温で4週間養生した。化粧層の外観に白化などの異常はなく、化粧層の接着強度を建研式引張り試験機で測定したところ、6.7Kg/cm²の値を示した。

【0087】破壊面はセメント固化材と化粧層樹脂モルタルとの界面であり、セメント結合材に二分川砂利の半球状立体形が写されていた。（図5の形と類似）

【表1】

【表1】

項 目		a. 本 発 明 (実施例1~3)	比 較 例	
			b. 従来の成型法 (比較例1)	c. 従来樹脂使用 (比較例2)
変 更 条 件	接 着 剤 樹 脂	ポリサルファイド 変性エポキシ樹脂	同左 a	ビスフェノールA 型エポキシ樹脂
	ブロック成型法	基体、化粧層とも に、未硬化時合体 成型	基体固化後、 未硬化化粧層成型	同左 a
1. ブロック成型体 の外観		化粧層は光沢があ り、白化なし	同左 a	化粧層に白化、 光沢なし
2. ブロック成型体の 断面における両層 接着界面の形態		基体と化粧層が密着 し、相互に入り組み 骨材が結合材または 樹脂層へ貫入	基体と化粧層の密 接少なく、入り組 みなし骨材の結合 材層への貫入なし	同左 a
3. 両層界面の接着強 度（建研式） [Kg/cm ²]		15以上 (基体層破壊)	5	1以下

注

1. ビスフェノールA型エポキシ樹脂は他社製で、主剤がビスフェノールA型エポキシ樹脂、硬化剤が脂肪族ポリアミンを主とするものと推定される。

【0088】2. 樹脂／骨材比はいずれも5／100。

【0089】3. 接着強度の測定方法・・・建研式測定法。ブロック成型体表面に4cm角正方形の切り込みを基体に達するまで入れ、4cm角表面に接着剤により4cm角鉄製アタッチメントを取付ける。接着剤が十分硬化したのちアタッチメントを通じて油圧力により徐々に圧力を上げ、ブロック成型体の界面接着力を測定する。

【0090】

【発明の効果】本発明の構成を採用することにより、得られたブロック成型体は、樹脂モルタル層と本体層とが緊密に接着し、景観性に優れた表層も含めて機械的に強固なものとなる。このようなブロック成型体はたとえばインターロッキングブロックとして、従来の成型体に比べ、より景観性に優れた多様な機能を持った成型体を安価に提供することができる。しかも、従来の製造プロセスを利用して容易に景観性に優れたブロック成型体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のブロック成型体の接合面を模式化したものである。

【図2】 従来例のブロック成型体の接合面を模式化したものである。

【図3】 本発明の合材Aの結合材と合材Bの骨材の界面の模式である。

【図4】 従来例の合材Aの結合材と合材Bの骨材の界面の模式である。

【図5】 本発明の合材Aの結合材の界面を模式化したものである。

【図6】 従来例の合材Aの結合材の界面を模式化したものである。

【符号の説明】

1：合材A

2：合材B

3：合材Aの骨材

4：合材Aの結合材（未硬化状態で接着）

4'：合材Aの結合材（硬化状態で接着）

5：合材Bの骨材

6：合材Bの結合材

7：間隙 t_1

8：間隙 t_2

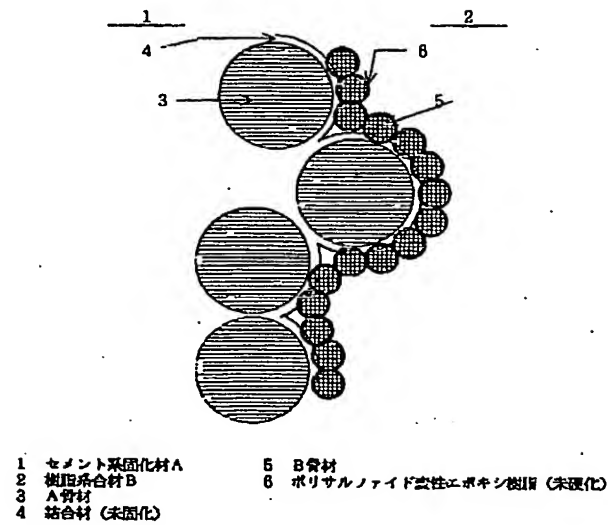
9：凸凹な接着界面

9' 平坦な接着界面

10：凸凹な接着界面部分を取り出して図解したもの

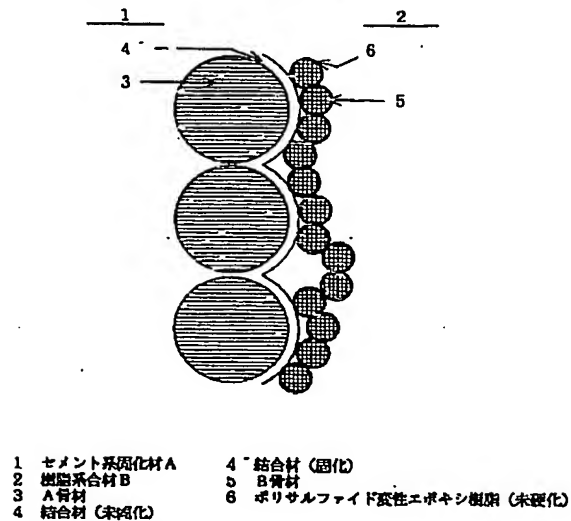
【図1】

図1 固化材（未固化）表面Aへの未硬化化合材Bの接着



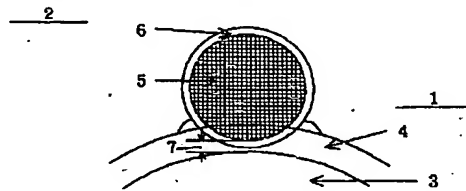
【図2】

図2 固化材（固化）表面Aへの未硬化化合材Bの接着



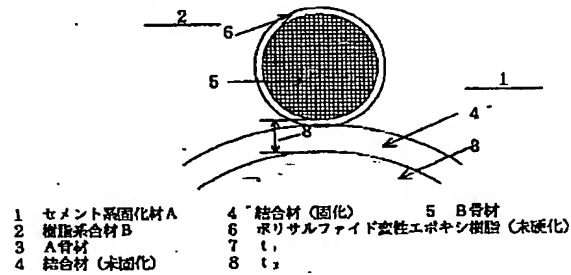
【図3】

図3 固化材（未固化）表面Aへの化合材（未硬化）Bの接着界面の構造モデル



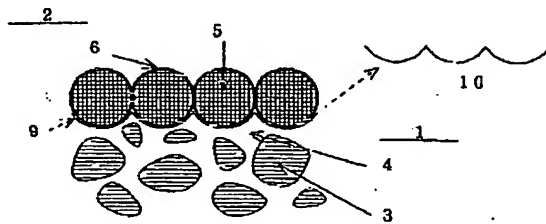
【図4】

図4 固化材（固化）表面Aへの化合材（未硬化）Bの接着界面の構造モデル



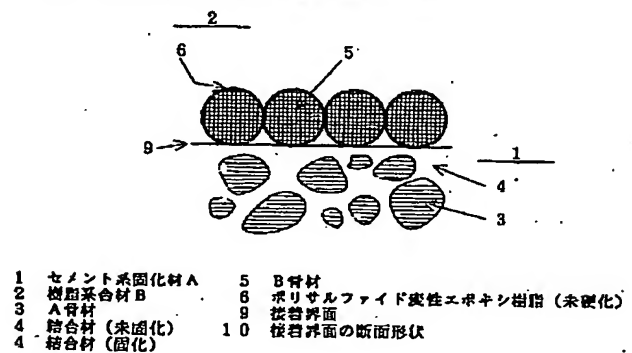
【図5】

図5 固化材（未固化）表面Aへの化合材（未硬化）Bの接着



【図6】

図6 固化材（固化）表面Aへの化合材（未硬化）Bの接着



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.